

(54) CATALYTIC ISOMERIZATION OF DIMETHYLNAPHTHALENE

- (11) 60-69042 (A) (43) 19.4.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-178679 (22) 27.9.1983
 (71) MITSUBISHI KASEI KOGYO K.K. (72) TAKAO MAKI(2)
 (51) Int. Cl. C07C15/24, B01J21/16, C07C5/27

PURPOSE: To obtain the 2,6-isomer useful as an intermediate for the production of naphthalenedicarboxylic acid, etc., by the catalytic isomerization of dimethylnaphthalene in the presence of a crystalline iron silicate wherein the opening of its main cavity is made of a 10-membered oxygen ring.

CONSTITUTION: The 2,6-isomer of dimethylnaphthalene is produced by isomerizing a dimethylnaphthalene fraction, etc. separated from the recycling oil of the FCC process, at 300~450°C under normal pressure ~20atm in the presence of a crystalline iron silicate wherein the opening of its main cavity is made of a 10-membered oxygen ring. The crystalline iron silicate has usually a pentasil structure, and the molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ is ≥ 12 . There are some modifications of the silicate containing Al, B, Ga, etc. substituting a part of the skeleton structure. An acid-type substance having proton or a polyvalent cation such as rare earth metal ion as the cation is used in the above reaction.

(54) CATALYTIC ISOMERIZATION OF DIMETHYLNAPHTHALENE

- (11) 60-69043 (A) (43) 19.4.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-178680 (22) 27.9.1983
 (71) MITSUBISHI KASEI KOGYO K.K. (72) TAKAO MAKI(2)
 (51) Int. Cl. C07C15/24, B01J29/28, C07C5/27

PURPOSE: To obtain the 2,6-isomer useful as an intermediate for the production of naphthalenedicarboxylic acid, etc., by the liquid-phase catalytic isomerization of dimethylnaphthalene in the presence of a zeolite wherein the opening of its main cavity is made of a 10-membered oxygen ring.

CONSTITUTION: The 2,6-isomer of dimethylnaphthalene is produced by isomerizing a dimethylnaphthalene fraction, etc. separated from the recycling oil of the FCC process, at 300~400°C under a pressure sufficient to liquefy the fed raw material, in the presence of a zeolite wherein the opening of its main cavity is made of a 10-membered oxygen ring. The zeolite is an acid-type aluminosilicate having a pentasil structure, and the molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ is 12~100. It can be used singly or as a formed product in combination with other assistants such as silica, alumina, etc. The above isomerization reaction enables the isomerization of an isomer which is hardly isomerizable by conventional method.

(54) PRODUCTION OF 1,1,1,3,3,3-HEXAFLUOROPROPAN-2-OL

- (11) 60-69047 (A) (43) 19.4.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-177017 (22) 27.9.1983
 (71) CENTRAL GLASS K.K. (72) YUTAKA KATSUHARA(3)
 (51) Int. Cl. C07C31/38, C07C29/136// B01J23/44

PURPOSE: To produce the titled substance useful as a solvent having particular dissolving power and an intermediate of pharmaceuticals and agricultural chemicals, without necessitating a special reaction vessel, by using an easily handleable hexafluoroacetone hydrate as a starting material, and carrying out the hydrocracking of the material in vapor phase in the presence of a catalyst.

CONSTITUTION: The objective compound is produced by using hexafluoroacetone hydrate as a raw material, and carrying out the hydrocracking of the material in liquid phase in the presence of a catalyst preferably a palladium catalyst, especially a palladium-carbon catalyst. The catalyst is used as a slurry in the raw material, and its concentration is 0.1~1.0wt%. The hydrogen pressure is preferably 2~10kg/cm², and the reaction temperature is preferably 70~100°C. It is preferable to add a proper inorganic substance, preferably 0.05~0.5wt% sodium hydroxide to the reaction system to elongate the catalytic life and suppress the side reactions.

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-69042

⑬ Int. Cl.⁴

C 07 C 15/24
B 01 J 21/16
C 07 C 5/27

識別記号

庁内整理番号

8217-4H
7202-4G

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ジメチルナフタレン類の接触異性化方法

⑯ 特 願 昭58-178679

⑰ 出 願 昭58(1983)9月27日

⑱ 発 明 者 真 木 隆 夫

横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑲ 発 明 者 増 山 鉄 男

横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑲ 発 明 者 朝 日 佳 男

横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
外1名

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一

明 細 書

1 発明の名称

ジメチルナフタレン類の接触異性化方法

2 特許請求の範囲

主空荷の入口が酸素/0員環よりなる結晶性鉄シリケートの存在下、ジメチルナフタレン類を接触異性化することを特徴とするジメチルナフタレン類の接触異性化方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はジメチルナフタレンの接触異性化法に関するものである。特に本発明はジメチルナフタレンの異性体混合物から2,6-異性体を製造するのに好適な接触異性化方法に関するものである。

ジメチルナフタレンには10個の異性体が存在するが、これらの異性体は下記の4個の組に分類でき、それぞれの組の内部では異性化が容易であるが、組を超えての異性化は困難である。

(1) 1,5-、1,6-、2,6-異性体

(2) 1,8-、1,7-、2,7-異性体

(3) 1,4-、1,3-、2,3-異性体

(4) 1,2-異性体

ジメチルナフタレンの主要な用途の一つはナフタレンジカルボン酸の製造であり、この用途には特に2,6-異性体が好んで用いられている。一方、工業的なジメチルナフタレン供給源の一つであるFCCプロセスのリサイクル油から分取されるジメチルナフタレン留分は、各種異性体の混合物である。従つて2,6-異性体を多量に取得するには、他の異性体を2,6-異性体に異性化することが必要である。しかし、従来、上述の組の内部における異性体相互間の異性化については公知例が多いが、組を超えての異性化についてはあまり知られていない。例えばセオライトの一種であるモルデナイトを触媒としてジメチルナフタレンの異性化を行なうことが提案されているが(特公昭55-47020参照)、この触媒は組を超えての異性化には不適当である。

本発明は、主空洞の入口が酸素/0員環よりなるゼオライトが、ジメチルナフタレンの組を超えての異性化能が大きいという知見に基づくものである。

すなわち、本発明はジメチルナフタレンの接触の異性化方法において、主空洞の入口が酸素/0員環よりなるゼオライトを触媒として用いることを特徴とするものである。

本発明について詳細に説明するに、本発明方法で異性化の原料とするジメチルナフタレンとしては、ナフタレンまたはメチルナフタレンをメチル化して得られる合成ジメチルナフタレンや、石油留分を種々の方法でクラッキングして得られるクラッキング油から蒸留分離したジメチルナフタレン留分が用いられる。好適には前述のフロープロセスのリサイクル油から蒸留分離されるジメチルナフタレン留分が用いられる。また、これらのジメチルナフタレン留分の異性化物から所望の異性体を分取した後の残渣も本発明方法の原料とされる。本発明方法で用いる

触媒は前述の組を超えての異性化能が大きいので、本発明は2,6-異性体の組する組の比率が、異性化反応条件下における熱力学的平衡組成に達していないジメチルナフタレンの異性化に有利に適用される。なかでも、1,8-, 1,7-および2,7-異性体の組の比率が熱力学的平衡組成よりも大きいジメチルナフタレンに特に有利に適用される。

本発明方法で用いる触媒は、主空洞の入口が酸素/0員環よりなる結晶性鉄シリケートである。このような結晶性鉄シリケートは公知であり、その代表的なものにはシエル社より公表されたH08等がある。このタイプの結晶性鉄シリケートは通常ペンタシル構造を有しており、その $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ のモル比は通常1.2以上である。なお、骨格構造の一部を Al 、 Fe 以外の金属、たとえば Ag 、 B 、 Ga 等で置換したものも存在する。

本発明方法では、これらの結晶性鉄シリケートを酸型体として反応に用いられる。周知のよ

うに、酸型の結晶性鉄シリケートとは、カチオンとしてプロトンや希土類イオン等の多価カチオンを有するものである。通常は水素型結晶性鉄シリケートとして反応に供する。反応に供するには、そのままでも良いが、工業的にはシリカ、アルミナあるいはカオリン等の助剤と共に成型して用いられる。

本発明方法によるジメチルナフタレン類の異性化は、気相、液相いずれでも行なうことができる。気相法について以下記述する。反応は通常固定床反応装置を用いて行なわれるが、流動床や移動床等を用いて行なうこともできる。反応温度は250~550℃、好ましくは300~450℃であり、~~圧力は0.1~100気圧~~、~~好ましくは300~450℃であり、~~圧力は0.1~100気圧、好ましくは常圧~20気圧である。ジメチルナフタレンは単独または水素、窒素、炭酸ガス、あるいは水蒸気で希釈して接触させる。全ガス空間速度は標準条件(NTP)で100~10000 hr^{-1} 、好ましくは500~

5000 hr^{-1} 程度が、ジメチルナフタレンの液重並空間速度(LHSV)は通常0.01~100 $\text{al/g-cat}\cdot\text{hr}$ 、好ましくは0.1~10 $\text{al/g-cat}\cdot\text{hr}$ である。次に液相法について記述する。反応は通常懸濁床あるいは固定床反応装置を用いて行なわれる。

反応温度は通常250~550℃、好ましくは300~450℃であり、圧力はジメチルナフタレンが液相状態を保つに十分であれば過度の圧力は必要でなく、従つて圧力は経済的あるいは技術上の配慮によつて指定される。通常は常圧~50気圧である。懸濁床の場合、回分法、流通法のいずれでも行なうことができる。原料に対する触媒の仕込み割合は通常0.5~50重畳パーセント、好ましくは1~20重畳パーセント、反応時間は0.1~10時間位で行なわれる。固定床の場合、ジメチルナフタレンの液重並空間速度(LHSV)は0.1~100 hr^{-1} の範囲内で適宜選択される。ジメチルナフタレンは単独または水素、窒素、炭酸ガスの希釈気で触媒

と接触させる。

本発明方法によれば、1,5-異性体および1,6-異性体以外の異性体からも2,6-異性体を容易に製造することができる。

以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

また、実施例における転化率および選択率は、ガスクロマトグラフィーにより検出した下記の成分に基づいて、下記式により算出した。

検出成分：ナフタレン、 α および β -メチルナフタレン、 α および β -エチルナフタレン、ジメチルナフタレンの各異性体、

転化率(%)

$$= \frac{\text{全ガスクロマトグラフィー検出成分(mol)} - \text{回収原料(mol)}}{\text{全ガスクロマトグラフィー検出成分(mol)}} \times 100$$

選択率(%)

$$= \frac{\text{各検出成分(mol)}}{\text{全ガスクロマトグラフィー検出成分(mol)} - \text{回収原料(mol)}} \times 100$$

のち、脱塩水^約3gで洗浄した。その後60℃で12時間乾燥し、更に500℃、3時間空気中で加熱焼成して酸型の結晶性鉄シリケートとした。

(iii) 異性化反応

上記で得られた酸型の結晶性鉄シリケートを粉末打錠成型機により成型後、破砕して $14 \sim 22$ メッシュに整粒し、これの1.5mlを内径10mmの耐熱ガラス製反応器に充填した。これを電気炉内に装入し400℃に加熱した。400℃に到達後、1時間 N_2 ガス18/hr(NTP)を流しながら脱水処理を行ない、次に H_2 ガス18/hr(NTP)に切り換え、同時にベンゼンに希釈した2,6-ジメチルナフタレン溶液(10重量パーセント)を3.12ml/hr導入し常圧下で異性化反応を行なつた。

反応器から流出したガスはコールドトラップに液化捕集した。反応開始より30分間で捕集された反応生成液を一部取り出しガスクロマトグラフィーにより分析した。得られた

実施例1

(i) 結晶性鉄シリケートの合成

内容積1l、丸底型円筒状ガラス製容器中に、テトラプロピルアンモニウムを31.4g含む水溶液143.2mlおよび粉状シリカ30gを仕込み、十分攪拌した。これに硝酸ナトリウム1.06gおよび硝酸鉄6.94gを水30mlに溶解させた均一溶液を加え十分攪拌した。これら試料を入れたガラス製容器をBUB316製圧力容器内に設置し、密閉後、攪拌しながら150℃、48時間加熱した。得られた生成物を冷却後、約3lの水で洗浄し、130℃で一昼夜乾燥した。得られた生成物は、Si/Feモル比が41.8で、粉末X線回折分析による回折パターンを表-1に示す。

(ii) 酸型への転化

上記結晶物を500℃、3時間焼成し、1Nの硝酸アンモニウム水溶液中に仕込み、2時間還流を行なつた。経過したのち、同様の還流操作をもう一度繰返した。これを経過し

結果を表-2に示す。次に反応温度を450℃に昇温し、同様に30分間反応生成液を捕集し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表-2に示す。

実施例2

実施例1で調製した触媒を使用し、加圧異性化反応を行なつた。BUB316製、内径19mmの反応器に、10~20メッシュに整粒した触媒3.6ml(1.9g)を充填し、反応温度350℃反応圧力10kg/cm²で溶融した2,6-ジメチルナフタレン(2,6-DMN)および H_2 ガスを導入した。2,6-DMN 9ml/hr、 H_2 /2,6-DMN = 12.5/1(mol)。

反応開始90~120分後の反応生成液を捕集した。次に、原料を流しながら昇温し、400℃で反応を行なつた。約15分で昇温し、昇温後30分間液捕集を行なつた。350℃、400℃の反応生成液の一部を取り出してガスクロマトグラフィーにより分析を行なつた。結果を表-2に示す。

実施例3

実施例1で調製した粉末状触媒を用い液相異性化反応を行なった。容量18、808316製誘導回転型オートクレープ中に、2,6-DMN 100g、および触媒7.0gを仕込み密閉後、窒素ガスで置換し、10kg/cm²の窒素を導入した。次に電気炉で加熱昇温し400℃で攪拌しながら2時間反応を行なった。ゲージ圧は28kg/cm²で攪拌装置の回転速度は700rpmであった。反応後速やかに冷却した。得られた反応生成液をトルエン500mlで希釈後、一部取り出しガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表-2に示す。

実施例4

反応原料として表-3に示す組成のものを使用したこと以外は実施例1と同様の触媒を用い、同様の方法で異性化反応を行なった。400℃に於ける反応開始から30分間液捕集を行ない、一部をガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表-3に示す。なお、反応原料は減圧凝

油の流動接触分解により得られたライトサックル油から沸点範囲237~266℃の部分を蒸留により分離し、更に特公昭57-16963号公報、特公昭57-44738号公報の実施例に準じ各々パラフィン類及び2,6-ジメチルナフタレンを除去して得た。

表 - 1

2θ	相対強度 (I/I ₀)	2θ	相対強度 (I/I ₀)
8.05	7.2	23.30	100
8.95	4.6	23.90	3.6
11.95	3	24.05	5.0
13.30	8	24.55	3.2
14.05	14	24.05	1.2
14.90	20	27.15	1.1
15.60	11	29.40	1.1
16.05	14	30.05	1.5
16.65	4	30.45	8
17.80	8	31.35	3
19.35	6	32.90	5
20.45	9	34.50	5
20.95	13	36.10	6
21.80	3	37.60	4
22.30	7	45.20	5
		45.60	9

表 - 2

実施例	反応条件			反応成績				
	圧力 (kg/cm ²)	温度 (℃)	転化率 (%)	選択率 (%)				
				(No1) NL+MN	(No2) 1,6- +1,5-	(No3) 1,7- +1,8- +2,7-	高沸	
1 気相	常圧	400	56.2	1.2	95.2	3.6	trace	
2 気相	10kg/cm ²	450	60.4	3.8	86.4	8.8	0.9	
		350	29.8	1.0	88.3	10.1	trace	
		400	41.3	1.5	82.0	15.8	0.4	
3 液相	28kg/cm ²	400	57.7	2.4	82.1	7.9	1.4	

(No1) NL:ナフタレン、MN:αおよびβ-メチルナフタレン

(No2) 1,6-ジメチルナフタレンおよび1,5-ジメチルナフタレンの合計

(No3) 1,7-ジメチルナフタレン、1,8-ジメチルナフタレンおよび2,7-ジメチルナフタレンの合計

表 - 3

実施例	原料 (wt%)	NL	MN	(No4) BN	DMN (No5)						(No6) TMN
					2,6-	2,7-	1,6-	1,7- +1,5-	1,3- +1,4-	2,3-	
					(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
1	5.7	0.6	1.5	14.8	1.4	11.8	18.4	21.9	24.6	3.2	1.8
2	5.7	2.2	2.4	9.5	11.9	13.9	18.2	22.8	5.2	1.7	

(No4) BN:エチルナフタレン

(No5) DMN:ジメチルナフタレン

(No6) TMN:トリメチルナフタレン